

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
23. August 2001 (23.08.2001)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**PCT WO 01/60830 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07F 9/38

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/01749

(22) Internationales Anmeldedatum:  
16. Februar 2001 (16.02.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 07 702.1 19. Februar 2000 (19.02.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): SKW TROSTBERG AKTIENGESELLSCHAFT  
[DE/DE]; Dr.-Albert-Frank-Strasse 32, 83308 Trostberg  
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HITZLER, Martin  
[DE/DE]; Austrasse 71, 83342 Tacherting (DE). THAL-  
HAMMER, Franz [DE/DE]; Kolpingstrasse 13, 83308  
Trostberg (DE). HAMMER, Benedikt [DE/DE]; Am  
Anger 24, 83342 Tacherting (DE).

(74) Anwalt: WEICKMANN & WEICKMANN; Postfach  
860 820, 81635 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING N-(PHOSPHONOMETHYL)GLYCINE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON N-(PHOSPHONOMETHYL)GLYCIN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing N-(phosphonomethyl)glycine involving the following steps: (a) oxidizing N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid (PMIDA) with peroxides or oxygen in an aqueous medium and in the presence of a heterogeneous catalyst at a temperature ranging from 50 to 150 °C; (b) subsequently separating the solid catalyst out of the aqueous reaction suspension of step (a); (c) concentrating the clear reaction solution from step (b), especially by evaporation, and; (d) separating the N-(phosphonomethyl)glycine out of the concentrated reaction solution from step (c), especially by filtration. According to the invention, the aqueous reaction solution from step (d) (mother liquor) is returned with small amounts of N-(phosphonomethyl)glycine and byproducts to step (b) (catalyst separation) and/or to step (c) (concentration). This results in distinctly increasing the yield with a constant product purity and in noticeably reducing the amount of mother liquor.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Herstellung von N-(Phosphonomethyl)glycin (a) durch Oxidation von N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure (PMIDA) mit Peroxiden oder Sauerstoff in wässrigem Medium in Gegenwart eines heterogenen Katalysators im Temperaturbereich von 50 bis 150 °C, (b) anschließender Abtrennung des festen Katalysators aus der wässrigen Reaktionssuspension von Stufe a), (c) Aufkonzentrierung der klaren Reaktionslösung aus Stufe b) insbesondere durch Eindampfen sowie (d) Abtrennung des N-(Phosphonomethyl)glycins aus der aufkonzentrierten Reaktionslösung aus Stufe c), insbesondere durch Filtration, beschrieben, wobei man die wässrige Reaktionslösung aus Stufe d) (Mutterlauge) mit geringen Mengen an N-(Phosphonomethyl)glycin und Nebenprodukte in Stufe b) (Katalysatorabtrennung) und/oder Stufe c) (Aufkonzentrierung) zurückführt. Auf diese Weise wird eine deutliche Steigerung der Ausbeute bei gleichbleibender Produktreinheit sowie eine merkliche Reduzierung der Menge an Mutterlauge erreicht.

WO 01/60830 A1

## Verfahren zur Herstellung von N-(Phosphonomethyl) glycin

### Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von N-(Phosphonomethyl)glycin (PMG), welches eine sehr effektive und kostengünstige Rückführung von Abwasserströmen aus vorhergehenden Prozessen zur Herstellung von N-(Phosphonomethyl)glycin ausgehend von

10

N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure (PMIDA) ermöglicht.

N-(Phosphonomethyl)glycin ist in der Landwirtschaft ein unter dem Namen *Glyphosate* bekanntes hochwirksames Herbizid mit voll-systemischer Wirkungsweise. Es erfasst ein- und mehrjährige Unkräuter und Ungräser.

15

Die Anwendung ist vielseitig und hat weltweit enorme wirtschaftliche Bedeutung erlangt.

Für die Herstellung von Glyphosate gibt es entsprechend dem Stand der Technik einige Produktionsverfahren. Beispielsweise beschreibt *Monsanto* in den Patenten US 3,950,402; EP 0 472 693 B1; US 4,147,719 Verfahren zur Oxidation von PMIDA mit Sauerstoff oder Peroxiden wie Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines auf Aktivkohle gebundenen Edelmetalls (Pt/C, Pd/C, Rh/C). In anderen Verfahren wird die Umsetzung nur mit Aktivkohle als Katalysator durchgeführt (EP-A 0 162 035; DE-OS

25

30 17 518; US 3,969,398; WO 96/38455; WO 96/27602). In der Patentschrift ES 9202254 ist beschrieben, PMIDA in Gegenwart eines Ionenaustauscherharzes - bevorzugt eines Kationenaustauschers in protonierter Form - mit Peroxiden umzusetzen.

30

Die beschriebenen Verfahren, auch wenn sie hoch effizient sind, besitzen aber alle einen gemeinsamen Nachteil, nämlich dass bei der Produktion von Glyphosate große Mengen an Abwässern anfallen. In den genannten

Prozessen wird typischerweise eine wässrige Lösung oder Suspension von N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure mit Peroxiden oder Sauerstoff in Gegenwart eines heterogenen Katalysators zu Glyphosate umgesetzt. Der Einsatz von heterogenen Katalysatoren bedingt, dass das Produkt nach der  
5 Reaktion im Lösemittel vollständig gelöst sein muss, da sonst bei der Abtrennung des Katalysators auch das Produkt mit abgetrennt werden würde. Nun ist aber Glyphosate nur gering in Wasser löslich (5 °C: 0.8 %, 20 °C: 1.1 %, 95 °C: 6.5 %); in organischen Lösemitteln ist die Löslichkeit noch sehr viel geringer. Somit werden für diese Prozesse große  
10 Mengen an Wasser benötigt.

Nach der Abtrennung des Katalysators muss die Reaktionslösung eingeeengt werden, um das Produkt zu isolieren, wobei ein Kondensat-Abwasserstrom entsteht (nachfolgend Kondensat genannt). Das Produkt wird dann filtriert  
15 oder zentrifugiert unter Bildung eines Filtrat-Abwasserstromes (nachfolgend Filtrat genannt).

Das Kondensat enthält als wesentliche Verunreinigungen Formaldehyd und Ameisensäure. Das Verunreinigungsprofil des Filtrats setzt sich aus einer  
20 Reihe von Neben- und Spaltprodukten - meist phosphorhaltigen Verbindungen - zusammen. Typischerweise enthält ein Filtrat noch 1 bis 4 Gew.-% Glyphosate. Die Entsorgung stellt auf Grund der Inhaltsstoffe ein Problem dar, da einige der Komponenten herbizide Eigenschaften besitzen. Außerdem kann aufgrund der Inhaltsstoffe weder das Kondensat noch das  
25 Filtrat als Reaktionsmedium wieder eingesetzt werden. Es ist daher von Interesse, die Restmengen an Glyphosate im Filtrat zu minimieren und die Mengen an Filtrat zu reduzieren. Die Vorteile liegen in einer höheren Effizienz des Produktionsprozesses, in der Einsparung von Entsorgungskosten und der Schonung der Umwelt.

30

In der WO 97/05149 wird eine Rückgewinnung von Glyphosate aus dem Filtrat beschrieben. Das Verfahren beruht auf der Abtrennung eines

schwerlöslichen Komplexes, den Glyphosate mit Eisen(III)-Salzen (auch: Ca, Mg, Al) bildet. Durch Variation des pH-Werts kann Glyphosate wieder aus dem Komplex freigesetzt und anschließend isoliert oder in den Prozess zurückgeführt werden. Diese Art der Rückgewinnung ist jedoch sehr aufwendig und damit kostenintensiv.

Das EP-Patent Nr. O 323 821 B1 offenbart die Behandlung von Filtraten aus Glyphosate-Prozessen. Hierzu werden die nach Abtrennung der Hauptmenge an Produkt im Filtrat verbliebenen Restmengen an PMIDA, Glyphosate und anderen Phosphonsäuren (z. B. Aminomethanphosphonsäure, kurz AMPS) mit Sauerstoff an Übergangsmetallkatalysatoren (z.B. Mn, Co, Fe) bei typischerweise 35 bar und 120 °C zerstört (> 85 % nach 6 Stunden). Diese Zerstörung der Inhaltsstoffe ist aber mit einem hohen prozesstechnischen Aufwand verbunden und somit in doppelter Hinsicht kostenintensiv.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Glyphosate zu entwickeln, welches die genannten Nachteile entsprechend dem Stand der Technik zumindest teilweise vermeidet und die in der Mutterlauge enthaltenen Wertstoffe ohne größeren technischen Aufwand zurückgewinnt. Weiterhin soll eine Verringerung der beim Verfahren anfallenden Abwasserströmen erreicht werden.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von N-(Phosphonomethyl)glycin (Glyphosate) durch

- (a) Oxidation von N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure mit Peroxiden oder Sauerstoff in wässrigem Medium in Gegenwart eines heterogenen Katalysators,
- (b) anschließender Abtrennung des Katalysators aus der wässrigen Reaktionssuspension von Stufe (a),

- 4 -

- (c) Aufkonzentrierung der klaren Reaktionslösung aus Stufe (b), insbesondere durch Eindampfen, und
- (d) Abtrennung von N-(Phosphonomethyl)glycin aus der aufkonzentrierten Reaktionslösung aus Stufe (c), insbesondere durch Filtration,

welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man die wässrige Reaktionslösung aus Stufe (d) (Mutterlauge) in Stufe (b) (Katalysatorabtrennung) und/oder Stufe (c) (Aufkonzentrierung) zurückführt.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass sowohl die Restmenge an Glyphosate in der Mutterlauge als auch die Menge an Mutterlauge selbst erheblich reduziert werden können, wenn diese in Stufe (b) und/oder Stufe (c) zurückgeführt wird und gleichzeitig Glyphosate mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens mit einem geringen technischen Aufwand in gesteigerter Ausbeute bei gleichbleibend hoher Reinheit isoliert werden kann.

Das Verfahren entsprechend der vorliegenden Erfindung umfasst mindestens vier Stufen. In der ersten Stufe (a) erfolgt die Oxidation von N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure in wässriger Lösung, wobei die Reaktionsbedingungen in weiten Grenzen variiert werden können. Als Oxidationsmittel können Peroxide wie z. B. Wasserstoffperoxid oder sauerstoffhaltige Gase sowie Gemische davon eingesetzt werden. Ebenso kann die Auswahl des Katalysators weitgehend beliebig sein. Anwendung finden z. B. Edelmetall-Katalysatoren wie Palladium, Platin und Rhodium insbesondere auf Aktivkohle, reine Aktivkohle-Katalysatoren oder reine Edelmetall-Katalysatoren. Eine Auswahl an Aktivkohlen ist beispielsweise in den Druckschriften EP-A 162 035, US 3,969,398, WO 96/38 455, WO 96/27 602 und der DE-OS 30 17 518 beschrieben. Die Reaktionsbedingungen für die Durchführung der Oxidationsreaktion können

in weiten Bereichen variiert werden. So wird die Reaktionsstufe (a) üblicherweise in wässrigem Medium bei Temperaturen zwischen 50 und 150 °C, insbesondere 50 bis 100 °C, Drücken von 0,5 bis 50 bar und Katalysatoranteilen von 2 bis 50 Gew.-% bezogen auf die eingesetzte Menge an PMIDA durchgeführt. Bei der Umsetzung mit Peroxiden wird das Molverhältnis von PMIDA zu Peroxid auf vorzugsweise 1 : 1,5 bis 1 : 5 eingestellt. Wird mit einem sauerstoffhaltigen Gas oxidiert, so wird das Gas in der Regel unter Überdruck durch die Reaktionsmischung geleitet. Die Konzentration der Reaktionskomponenten in wässriger Suspension kann in weiten Bereichen variiert werden und wird vorzugsweise auf 1 bis 30 Gew.-% bezogen auf die eingesetzte N-(Phosphonomethyl)-iminodiessigsäure eingestellt. Die Reaktionszeiten sind verfahrensbedingt unterschiedlich und bewegen sich im Bereich von einigen Minuten bis zu mehreren Stunden.

In der anschließenden Stufe (b) wird der feste Katalysator aus der wässrigen Reaktionsstufe (a) abgetrennt, was nach bekannten Methoden wie z. B. Filtration oder Zentrifugation erfolgen kann. Vorzugsweise wird die Abtrennung durch Filtration im Temperaturbereich von 50 bis 100 °C gegebenenfalls auch unter Druck vorgenommen. Der abgetrennte Katalysator kann anschließend ohne weiteres in die Reaktionsstufe (a) zurückgeführt werden.

Nach der Abtrennung des Katalysators wird die klare Reaktionslösung aus Stufe (b) in der Stufe (c) beispielsweise durch Eindampfen aufkonzentriert, wobei dieser Aufkonzentrierungsschritt vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 90 °C und im Vakuum von 20 bis 700 mbar bis zu einem bevorzugten Wassergehalt von 10 bis 70 Gew.-% durchgeführt wird.

Anschließend wird in Stufe (d) die Abtrennung des N-(Phosphonomethyl)-glycins aus der aufkonzentrierten Reaktionslösung aus Stufe (c) insbesondere durch Filtration, aber auch durch Zentrifugation



vorgenommen. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann das Produkt (Glyphosate) einem Reinigungsschritt mit Wasser unterworfen werden und das Waschwasser mit der wässrigen Reaktionslösung aus Stufe (d) (Mutterlauge) vereinigt werden.

5

Es ist als erfindungswesentlich anzusehen, dass man die Mutterlauge (wässrige Reaktionslösung aus Stufe (d)) die üblicherweise geringe Mengen an Glyphosate (1 bis 4 Gew.-%) und Nebenprodukten enthält, zumindest teilweise in Stufe (b) (Katalysator-Abtrennung) und/oder Stufe (c) (Aufkonzentrierung) zurückführt.

10

Da die Oxidationsstufe (a) zur Herstellung von Glyphosate in der Regel batchweise erfolgt, wird die erfindungsgemäß vorgeschlagene Recyclisierung in der Form durchgeführt, dass die Mutterlauge bei der Aufarbeitung des nachfolgenden Ansatzes entweder in Stufe (b) und/oder Stufe (c) ganz oder teilweise eingesetzt wird. Auf diese Weise wird die Mutterlauge in einen Kreisprozess eingebunden, der sich u. U. beliebig oft wiederholen läßt, da keine merkliche Produktverschlechterung auch nach 5 bis 10 Reaktionszyklen festzustellen ist.

15  
20

Beim erfindungsgemäßen Verfahren ergeben sich die folgenden Vorteile, die nach dem bisherigen Stand der Technik nicht erwartet werden konnten:

- **Steigerung der Ausbeute bei gleichbleibender Produktreinheit:**

25

Die Mutterlauge stellt eine gesättigte Lösung von Produkt dar. Bei der Rückführung *steigert* sich die Ausbeute um die im Filtrat enthaltene Restmenge an Produkt, da die neue Mutterlauge wieder eine gesättigte Lösung des Produkts ist. Die Reinheit des Produkts bleibt überraschenderweise auch nach mehrfacher Rückführung der Mutterlauge in den Prozess erhalten.

30

- **Reduzierung der Menge an Filtrat:**

- 7 -

Da die Reaktionssuspension immer auf die gleiche Menge des Reaktionsvolumens eingeengt wird, entsteht pro Ansatz die gleiche Menge an Mutterlauge. Man hat somit eine prozessinterne Aufkonzentrierung ohne zusätzlichen Aufwand an Apparaturen und ohne Mehrkosten. Die Gesamtmenge an als Abwasser anfallender Mutterlauge *reduziert* sich um die Anzahl der Rückführungen.

Aus den genannten Vorteilen ergibt sich eine Kostensenkung in doppelter Hinsicht, nämlich durch die Verringerung der Kosten für Glyphosate aufgrund der erhöhten Ausbeute und durch die Einsparung an Kosten für die Entsorgung der Mutterlauge.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

#### 15 Beispiele

Die folgenden drei Beispiele mit Vergleichsbeispielen beziehen sich auf ein Verfahren zur Oxidation von PMIDA in wässriger Lösung mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Aktivkohlekatalysators wie es beispielsweise in den PCT-Anmeldungen WO 96/38455 und WO 96/27602 beschrieben ist. Die Beispiele sind in keiner Weise beschränkend. Sie geben vielmehr grundlegende Verfahren zur Rückführung der Mutterlauge in den Prozess wieder.

#### 25 Beispiel 1 (B1)

##### Rückführung der Mutterlauge in Stufe c) (Aufkonzentrierung)

Ein Filtrat B1-1 nach Abtrennung des aus der eingeengten Reaktionsmischung kristallisierten Produkts eines Oxidationsprozesses bei 60 bis 65°C zeigt die in der Tabelle 1 dargestellte typische Zusammensetzung der Inhaltsstoffe (vgl. Beispiel 1(8) der PCT Anmeldung WO 96/ 27602). Die Oxidationsreaktion wird erneut durchgeführt, wobei das gesamte Filtrat B1-

- 8 -

1 nach dem erfindungsgemäßen Kreisprozess ohne Ausschleusung eines Teilstromes in die Stufe c) (Aufkonzentrierung) zurückgeführt wird. Die Zusammensetzung des Filtrats B1-6 nach der 5. Rückführung ist ebenfalls in der Tabelle 1 dargestellt.

5

Tabelle 1

	Inhaltsstoff	Filtrat B1-1 ohne Rückführung [%]	Filtrat B1-6 nach der 5. Rückführung [%]
10	PMG <sup>1</sup>	1,2	1,3
	PMIDA <sup>2</sup>	< 0,2	< 0,2
	AMPS <sup>3</sup>	0,3	0,5
	N-Me-PMG <sup>4</sup>	0,9	1,3
	Phosphat	0,2	1,0
15	Formaldehyd	0,5	1,0
	Formiat	3,7	12,4

20 Zeichenerklärung:

<sup>1</sup>PMG N-(Phosphonomethyl)glycin = Glyphosate<sup>2</sup>PMIDA N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure<sup>3</sup>AMPS Aminomethanphosphonsäure<sup>4</sup>N-Me-PMG N-Methyl-N-(phosphonomethyl)glycin

25

Tabelle 2: Vergleichsbeispiel\*) aus Beispiel 1.(8) der PCT Anmeldung WO 96/27602

	Reinheit PMG [%]	Ausbeute PMG [%]
5 Vergleichsbeispiel*) OHNE Rückführung	98,2	85,9
10 Erfindungsgemäßes Beispiel mit 5 Rückführungen	98,9 – 98,3 Ø 98,5	87,6 – 92,0 Ø 89,9

15 In der Tabelle 2 sind die Reinheit und die Ausbeute von Glyphosate *mit* Rückführung des Filtrats dem Vergleichsbeispiel *ohne* Rückführung des Filtrats gegenübergestellt. Durch die Führung des Filtrats im erfindungsgemäßen Kreislauf wird das Produkt mit gleichbleibender Reinheit wie beim Vergleichsbeispiel erhalten. Zusätzlich wird die Ausbeute an Glyphosate gesteigert und die Menge an Filtrat um das sechsfache  
20 verringert.

#### Beispiel 2 (B2)

##### Rückführung der Mutterlauge in Stufe c) (Aufkonzentrierung)

25 Ein Filtrat B2-1 nach Abtrennung des aus der eingeeengten Reaktionsmischung kristallisierten Produkts eines Oxidationsprozesses bei 90 bis 95°C zeigt die in der Tabelle 3 dargestellte typische Zusammensetzung der Inhaltsstoffe (vgl. Beispiel 5(7) der PCT Anmeldung WO 96/27602). Die Oxidationsreaktion wird erneut durchgeführt, wobei  
30 das gesamte Filtrat B2-1 nach dem erfindungsgemäßen Kreisprozess ohne

Ausschleusung eines Teilstromes in die Stufe c) (Aufkonzentrierung) zurückgeführt wird. Die Zusammensetzung der Filtrate B2-6 nach der 5. Rückführung und B2-10 nach der 9. Rückführung sind ebenfalls in der Tabelle 3 dargestellt.

5

*Tabelle 3*

	Inhaltsstoff	Filtrat B2-1 ohne Rückführung [%]	Filtrat B2-6 nach der 5. Rückführung [%]	Filtrat B2-10 nach der 9. Rückführung [%]
10	PMG	1,2	4,3	5,4
	PMIDA	< 0,2	< 0,2	< 0,2
	AMPS	0,4	4,1	4,7
	N-Me-PMG	1,5	4,5	5,6
	Phosphat	0,4	4,4	6,8
15	Formaldehyd	0,5	1,0	1,0
	Formiat	3,7	6,4	6,6

20 In der Tabelle 4 sind die Reinheit und die Ausbeute von Glyphosate *mit* Rückführung des Filtrats dem Vergleichsbeispiel *ohne* Rückführung des Filtrats gegenübergestellt. Durch die Führung des Filtrats im erfindungsgemäßen Kreislauf wird das Produkt mit gleichbleibender Reinheit wie beim Vergleichsbeispiel erhalten. Zusätzlich wird die  
25 Ausbeute an Glyphosate gesteigert und die Menge an Filtrat um das sechs- bzw. 10-fache verringert.

30

*Tabelle 4: Vergleichsbeispiel\*) aus Beispiel 5(7) der PCT Anmeldung WO 96/27602*

5		Reinheit PMG [%]	Ausbeute PMG [%]
	Vergleichsbeispiel*) OHNE Rückführung	98,4	79,2
10	Erfindungsgemäßes Beispiel mit 5 Rückführungen	99,6 – 97,0	85,1 – 91,0
		Ø 98,2	Ø 88,8
15	Erfindungsgemäßes Beispiel mit 9 Rückführungen	99,6 – 96,2	85,1 – 92,6
		Ø 98,0	Ø 90,0

### Beispiel 3 (B3)

#### 20 Rückführung der Mutterlauge in Stufe b) (Katalysator-Abtrennung)

Ein Filtrat B3-1 nach Abtrennung des aus der eingegangenen Reaktionsmischung kristallisierten Produkts eines Oxidationsprozesses bei 90 – 95°C zeigt die in der Tabelle 5 dargestellte typische Zusammensetzung der Inhaltsstoffe (vgl. Beispiel 5(7) der PCT Anmeldung WO 96/27602). Die Oxidationsreaktion wird erneut durchgeführt, wobei das gesamte Filtrat B3-1 nach dem erfindungsgemäßen Kreisprozess ohne Ausschleusung eines Teilstromes in die Stufe b) (Katalysatorabtrennung) zurückgeführt wird. Die Zusammensetzung des Filtrats B3-4 nach der 3. Rückführung ist ebenfalls in der Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5

	Inhaltsstoff	Filtrat B3-1 ohne Rückführung [%]	Filtrat B3-4 nach der 3. Rückführung [%]
5	PMG	2,5	3,7
	PMIDA	0,3	1,8
	AMPS	0,2	0,8
	N-Me-PMG	0,9	2,2
	Phosphat	0,4	1,8
10	Formaldehyd	0,2	0,3
	Formiat	2,9	6,1

15

*Tabelle 6:* Vergleichsbeispiel\*) aus Beispiel 5(7) der PCT Anmeldung WO 96/27602.

	Reinheit PMG [%]	Ausbeute PMG [%]
20		
Vergleichsbeispiel*) OHNE Rückführung	98,4	79,2
Erfindungsgemäßes Beispiel	97,7	76,9
25 1. Ansatz		
Erfindungsgemäßes Beispiel	97,1 – 97,4	86,2 – 90,3
2. – 4. Ansatz mit Rückführung		
Erfindungsgemäßes Beispiel,	Ø 97,4	Ø 85,0
Mittelwert mit Rückführung		
30		

In der Tabelle 6 sind die Reinheit und die Ausbeute von Glyphosate *mit* Rückführung des Filtrats dem Vergleichsbeispiel *ohne* Rückführung des Filtrats gegenübergestellt. Durch die Führung des Filtrats im erfindungsgemäßen Kreislauf wird das Produkt mit etwa gleichbleibender  
5 Reinheit wie beim Vergleichsbeispiel erhalten. Zusätzlich wird die Ausbeute an Glyphosate deutlich gesteigert und die Menge an Filtrat um das vierfache verringert.



### Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von N-(Phosphonomethyl)glycin durch
  - (a) Oxidation von N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure (PMIDA) mit Peroxiden oder Sauerstoff in wässrigem Medium in Gegenwart eines heterogenen Katalysators,
  - (b) anschließende Abtrennung des Katalysators aus der wässrigen Reaktionssuspension von Stufe (a),
  - (c) Aufkonzentrierung der Reaktionslösung aus Stufe (b) und
  - (d) Abtrennung von N-(Phosphonomethyl)glycin aus der aufkonzentrierten Reaktionslösung aus Stufe (c),**dadurch gekennzeichnet,**  
dass man die wässrige Reaktionslösung aus Stufe (d) (Mutterlauge) zumindest teilweise in Stufe (b) (Katalysatorabtrennung) und/oder Stufe (c) (Aufkonzentrierung) zurückführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass man als Katalysator in Stufe (a) Aktivkohle einsetzt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass man als Katalysator in Stufe (a) Edelmetalle, ausgewählt aus der Gruppe Palladium, Platin und Rhodium, verwendet, die auf einem Trägermaterial, insbesondere Aktivkohle, fixiert sind.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass der Katalysator in einer Menge von 2 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Menge an eingesetzter PMIDA, verwendet wird.

- 15 -

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass man das Molverhältnis von PMIDA zu Peroxid auf 1:1,5 bis 1:5  
einstellt.
- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass man Stufe (a) in einem Temperaturbereich von 50 bis 150°C,  
insbesondere von 50 bis 100°C, durchführt.
- 10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass die Oxidation gemäß Stufe (a) im Druckbereich von 0,5 bis 50  
bar erfolgt.
- 15 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass man die Konzentration der eingesetzten PMIDA in der  
wässrigen Suspension in Stufe (a) auf 1 bis 30 Gew.-% einstellt.
- 20 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass man den Katalysator in Stufe (b) durch Filtration aus der  
wässrigen Reaktionssuspension abtrennt.
- 25 10. Verfahren nach Anspruch 9,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass man die Filtration in Stufe (b) bei 50 bis 100°C vornimmt.

30

- 16 -

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man die Reaktionslösung in Stufe (c) durch Eindampfen  
aufkonzentriert.
- 5
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man die Reaktionslösung in Stufe (c) bis zu einem Wassergehalt  
von 10 bis 70 Gew.-% aufkonzentriert.
- 10
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man die Aufkonzentrierung der Reaktionslösung in Stufe (c) bei  
Temperaturen von 20 bis 90°C und einem Vakuum von 20 bis 700  
mbar durchführt.
- 15
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man N-(Phosphonomethyl)glycin in Stufe (c) durch Filtration  
abtrennt.
- 20
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass eine wässrige Reaktionslösung aus Stufe (d) (Mutterlauge)  
zurückgeführt wird, die geringe Mengen an N-(Phosphono-  
methyl)glycin und Nebenprodukte enthält.
- 25
- 30

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Mutterlauge bei der Aufarbeitung des nachfolgenden Ansatzes entweder in Stufe (b) und/oder Stufe (c) ganz oder teilweise eingesetzt und auf diese Weise in einem Kreisprozess eingebunden wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Rückführung der Mutterlauge in 5 bis 10 Reaktionszyklen vorgenommen wird.

## PCT/EP 01/01749

## IPC 7 C07F9/38

### 8. FIELDS SEARCHED

IPC 7 C07F

CHEM ABS Data, EPO-Internal

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>"RECYCLE PROCESS"  RESEARCH DISCLOSURE, KENNETH MASON  PUBLICATIONS, HAMPSHIRE, GB,  no. 40466, December 1997 (1997-12), page  942 XP000735768  ISSN: 0374-4353  the whole document</p> <p>---</p>	1-17
Y	<p>US 5 948 938 A (KUNIO NAKANO)  7 September 1999 (1999-09-07)  the whole document</p> <p>---</p>	1-17
Y	<p>EP 0 323 821 A (MONSANTO CO.)  12 July 1989 (1989-07-12)  cited in the application  the whole document</p> <p>---</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1-17

☒ Patent family members are listed in annex.

\*&\* document member of the same patent family

17/07/2001

Beslier, L

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 01/01749

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 97 05149 A (ZENECA LTD.) 13 February 1997 (1997-02-13) cited in the application the whole document	1-17
E	DE 199 38 622 A (SKW TROSTBERG AG) 22 February 2001 (2001-02-22) claims 1,20	1-17

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/01749

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5948938 A	07-09-1999	AU 4889396 A CN 1183100 A, B JP 8301887 A WO 9627602 A	23-09-1996 27-05-1998 19-11-1996 12-09-1996
EP 323821 A	12-07-1989	US 4851131 A AT 77381 T AU 2763488 A DE 3872207 A DE 3872207 T ES 2033465 T IL 88843 A JP 1215394 A JP 1617518 C JP 2044596 B ZA 8809730 A	25-07-1989 15-07-1992 06-07-1989 23-07-1992 10-12-1992 16-03-1993 04-04-1993 29-08-1989 12-09-1991 04-10-1990 29-11-1989
WO 9705149 A	13-02-1997	AU 701535 B AU 6236296 A BG 102240 A BR 9609692 A CA 2224522 A CN 1191540 A CZ 9800206 A EP 0842182 A HU 9900146 A, B IL 123022 A JP 11510152 T NO 980312 A NZ 311119 A PL 324617 A SK 9998 A TR 9800114 T US 5898082 A	28-01-1999 26-02-1997 30-12-1998 23-03-1999 13-02-1997 26-08-1998 17-06-1998 20-05-1998 28-04-1999 16-07-2000 07-09-1999 23-01-1998 25-02-1999 08-06-1998 06-05-1998 21-05-1998 27-04-1999
DE 19938622 A	22-02-2001	NONE	

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C07F9/38

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 7 C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EP0-Internal

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	"RECYCLE PROCESS" RESEARCH DISCLOSURE, KENNETH MASON PUBLICATIONS, HAMPSHIRE, GB, Nr. 40466, Dezember 1997 (1997-12), Seite 942 XP000735768 ISSN: 0374-4353 das ganze Dokument	1-17
Y	US 5-948 938 A (KUNIO NAKANO) 7. September 1999 (1999-09-07) das ganze Dokument	1-17
Y	EP 0 323 821 A (MONSANTO CO.) 12. Juli 1989 (1989-07-12) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-17
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Juli 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/07/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B.: 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Beslier, L



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/01749

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 97 05149 A (ZENECA LTD.) 13. Februar 1997 (1997-02-13) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----	1-17
E	DE 199 38 622 A (SKW TROSTBERG AG) 22. Februar 2001 (2001-02-22) Ansprüche 1,20 -----	1-17

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/01749

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5948938 A	07-09-1999	AU 4889396 A CN 1183100 A, B JP 8301887 A WO 9627602 A	23-09-1996 27-05-1998 19-11-1996 12-09-1996
EP 323821 A	12-07-1989	US 4851131 A AT 77381 T AU 2763488 A DE 3872207 A DE 3872207 T ES 2033465 T IL 88843 A JP 1215394 A JP 1617518 C JP 2044596 B ZA 8809730 A	25-07-1989 15-07-1992 06-07-1989 23-07-1992 10-12-1992 16-03-1993 04-04-1993 29-08-1989 12-09-1991 04-10-1990 29-11-1989
WO 9705149 A	13-02-1997	AU 701535 B AU 6236296 A BG 102240 A BR 9609692 A CA 2224522 A CN 1191540 A CZ 9800206 A EP 0842182 A HU 9900146 A, B IL 123022 A JP 11510152 T NO 980312 A NZ 311119 A PL 324617 A SK 9998 A TR 9800114 T US 5898082 A	28-01-1999 26-02-1997 30-12-1998 23-03-1999 13-02-1997 26-08-1998 17-06-1998 20-05-1998 28-04-1999 16-07-2000 07-09-1999 23-01-1998 25-02-1999 08-06-1998 06-05-1998 21-05-1998 27-04-1999
DE 19938622 A	22-02-2001	KEINE	

**METHOD FOR THE PRODUCTION OF N-(PHOSPHONOMETHYL)GLYCINE****Specification**

The present invention relates to a method for the production of N-(phosphonomethyl)glycine (PMG), which facilitates a very effective and economical recycling of waste water streams from the preceding processes for the production of N-(phosphonomethyl)glycine starting from N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid (PMIDA).

N-(Phosphonomethyl)glycine is a highly effective herbicide with full-systemic mode of action known in agriculture under the name of Glyphosate. It overcomes annual and perennial weeds and grass weed species. The application is multifarious and has acquired world-wide enormous economic importance.

According to the stand of technology, there are several manufacturing processes for the production of glyphosate. For example, in US 3 950 402; EP 0 472 693 B1; US 4 147 719 Monsanto describes methods for the oxidation of PMIDA with oxygen or peroxides such as hydrogen peroxide in the presence of a precious metal bound to activated carbon (Pt/C, Pd/C, Rh/C). In other methods, the conversion is carried out only with activated carbon as catalyst (EP-A 0 162 035; DE-OS 30 17 518; US 3 969 398; WO 96/38455; WO 96/27602). Patent ES 9202254 describes a method for the conversion of PMIDA in the presence of an ion exchange resin - preferably a cation exchanger in a protonated form - with peroxides.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

The described methods, even if they are highly efficient, have all a common disadvantage that in the production of glyphosate large quantity of waste water are accumulated. Typically, in the described processes an aqueous solution or suspension of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid is converted, with peroxides or oxygen in the presence of a hetero-geneous catalyst, to glyphosate. The use of heterogeneous catalysts stipulates that after the reaction the product has to be dissolved in the solvent, since otherwise during the separation of the catalyst the product would be separated along. However, glyphosate is only slightly soluble in water (5° C: 0.8%, 20° C: 1.1%, 95° C: 6.5%); the solubility in organic solvents is even much lower. Consequently, for these processes large volumes of water are required.

After the separation of the catalyst, the reaction solution has to be concentrated for isolating the product, whereby a condensate-waste water stream is formed (in the following named condensate). Then the product is filtered or centrifuged while a filtrate-waste water stream is formed (in the following named filtrate).

The condensate contains, as substantial impurities, formaldehyde and formic acid. The contamination profile of the filtrate consists of a number of by-products and cleavage products - mostly phosphorus-containing compounds. Typically, a filtrate still contains 1 to 4% by weight glyphosate. Because of the components, the disposal presents a problem, since several of the components have herbicidal properties. Moreover, due to the components, neither the condensate nor the filtrate can be recycled as a reaction medium. Therefore, it is of interest to minimize the residual quantities of glyphosate in the filtrate and to reduce the quantities of the filtrate. The advantages are in a higher efficiency of the production process, in a low-

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

ering of the disposal costs, and in the protection of the environment.

The recovery of glyphosate from the filtrate is described in WO 97/05149. The method is based on the separation of a difficultly soluble complexes which glyphosate forms with iron(III) salts (also: Ca, Mg, Al). By a variation of the pH value, glyphosate can be set free from the complex and can be isolated or can be recycled to the process. However, this type of recovery is very costly.

EP 0 323 821 B1 discloses a treatment of the filtrate from the glyphosate processes. For this purpose, after separation from the main quantity of the product, the remaining quantities of PMIDA, glyphosate, and other phosphonic acids (e.g., aminomethanephosphonic acid, briefly AMPS) remaining in the filtrate are destroyed with oxygen on transition metal catalysts (e.g., Mn, Co, Fe) typically at 35 bar and 120° C (> 85% after 6 hours). However, the destruction of the components is connected with a very high technical process cost and therewith in two ways very costly.

Consequently, the present invention has for its object to develop an improved method for the production of glyphosate, which at least partly avoids the indicated disadvantages according to the state of technology and recovers the available substances contained in the mother liquor, without higher technical costs. Moreover, a decrease of the waste water streams formed in the process should be achieved.

This problem is solved by a method for the production of N-(phosphonomethyl)glycine (glyphosate) by

(a) oxidation of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid with peroxides or oxygen in an aqueous medium in the presence of a heterogeneous catalyst,

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(b) followed by the separation of the catalyst from the aqueous reaction suspension from stage (a),  
(c) concentration of the clear reaction solution from stage (b), especially by evaporation, and  
(d) separation of N-(phosphonomethyl)glycine from the concentrated reaction solution from stage (c), especially by filtration,

which is characterized in that the aqueous reaction solution from stage (d) (mother liquor) is recycled to stage (b) (catalyst separation) and/or stage (c) (concentration).

Surprisingly, we discovered that the residual quantity of glyphosate in the mother liquor as well as the volume of the mother liquor itself can be significantly reduced when the latter is recycled to stage (b) and/or stage (c) and simultaneously glyphosate can be isolated in a high yield at unchanged high purity, by means of a method of the invention at a low technical expenditure.

According to the present invention, the method comprises at least four stages. In the first stage (a) N-(phosphonomethyl)-iminodiacetic acid is oxidized in aqueous solution, whereby the reaction conditions can vary within very broad limits. Peroxides such as hydrogen peroxide or oxygen-containing gases as well as their mixtures can be used as oxidation agents. Likewise, the choice of the catalyst can be optional. Applied are, e.g., precious metal catalysts such as palladium, platinum, and rhodium, especially on activated carbon, pure activated carbon catalysts or pure precious metal catalysts. A choice of activated carbon is described, for example, in the following patents: EP-A 162 035, US 3 969 398, WO 96/38 455, WO 96/27 602 and DE-OS 30 17 518. The reaction conditions for carrying out the oxidation reaction can be varied within broad limits. For example, reaction stage (a) is customarily carried out in aque-

HIS PAGE BLANK (USPTO)

HIS PAGE BLANK (USPTO)

ous medium at temperatures between 50 and 150° C, especially between 50 and 100° C, under pressure from 0.5 to 50 bar, and catalyst portions from 2 to 50% by weight based on the charged quantity of PMIDA. In the conversion with peroxides the molar ratio of PMIDA to peroxide is preferably adjusted to between 1:1.5 and 1:5. When the oxidation is carried out with an oxygen-containing gas, as a rule the gas is conveyed under pressure through the reaction mixture. The concentration of the reaction components in aqueous suspension can be varied in broad limits and is preferably adjusted to 1 to 30% by weight based on the charged N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid. The reaction times can vary depending on the reaction conditions and can move in a range from a few minutes to several hours.

In the following stage (b) the solid catalyst is separated from the aqueous reaction stage (a) which can occur according to known methods such as filtration or centrifugation. The separation is preferably done by filtration in a temperature range from 50 to 100° C possibly also under pressure. The separated catalyst can then be recycled directly into reaction stage (a).

After the separation of the catalyst, the clear reaction solution from stage (b) is concentrated in stage (c) for example, by evaporation, whereby the concentration step is preferably carried out at temperatures from 20 to 90° C, and in vacuum from 20 to 700 mbar to a preferred water content from 10 to 70% by weight.

Subsequently, in stage (d) the separation of N-(phosphonomethyl)glycine from the concentrated reaction solution from stage (c) is carried out preferably by filtration, but also by centrifugation. According to a preferred mode of operation, the product (glyphosate) can be subjected to a purification step with water, and the wash water can be combined with the aqueous reaction solution from stage (d) (mother liquor).

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

It should be considered as invention essential that the mother liquor (aqueous reaction solution from stage (d)) which usually contains small quantities of glyphosate (1 to 4% by weight) and by-products, at least partly is recycled in stage (b) (catalyst separation) and/or stage (c) (concentration).

Since the oxidation stage (a) for the production of glyphosate, as a rule, is carried out batch-wise, the proposed recycling according to the invention is conducted in such a form that the mother liquor is totally or partly used in the processing of the subsequent batch either in stage (b) and/or stage (c). In this manner the mother liquor is integrated in a cyclic process, which in certain cases can be repeated as frequently as considered practical, since no noticeable product deterioration can be detected even after 5 to 10 reaction cycles.

In the method of the present invention the following advantages arise which, according to the previous state of technology, could not be expected:

#### An Increased Yield at Constant Product Purity:

The mother liquor represents a saturated solution of the product. In the recycling the yield increases by the remaining quantity of the product present in the filtrate, since the new mother liquor is also a saturated solution of the product. Surprisingly, the purity of the product is maintained even after several recyclings of the mother liquor into the process.

#### Reduction of the Filtrate Quantity:

Since the reaction suspension is always concentrated to the same quantity of the reaction volume, the same quantity of the mother liquor per charge is formed. Consequently, one has a process-internal concentration without additional requirement for equipment and without in-

THIS PAGE BLANK (USPTO)

creased costs. The total quantity of the mother liquor obtained as waste water is reduced by the number of recyclings.

The indicated advantages lead to a cost decrease in two ways: by lowering the cost of glyphosate due to the increased yields and by saving in expenses for the mother liquor disposal.

The following examples should illustrate the invention.

### Examples

The following three examples with comparison examples refer to a process for the oxidation of PMIDA in aqueous solution with hydrogen peroxide in the presence of an activated carbon catalyst, as described for example in the PCT applications WO 96/38455 and WO 97/27602. The examples are not limiting in any way. They rather describe the basic method for recycling the mother liquor to the process.

#### Example 1 (B1)

##### Recycling of the Mother Liquor in Stage (c) (Concentration Step)

A filtrate B1-1 after separation of the product of an oxidation process at 60 to 65° C crystallized from the concentrated reaction mixture shows the typical composition of the components in Table 1 (compare Example 1 (8) of the PCT application WO 96/27602). The oxidation reaction is repeated, whereby the entire filtrate B1-1, according to the recycling process of the invention, is recycled to stage (c) (concentration) without separating a part of the stream. The composition of filtrate B1-6 after the fifth recycling is also presented in Table 1.

Table 1

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



component	filtrate B1-1 with- out recycling (%)	filtrate B1-6 after fifth recycling (%)
PMG <sup>1</sup>	1.2	1.3
PMIDA <sup>2</sup>	<0.2	<0.2
AMPS <sup>3</sup>	0.3	0.5
N-Me-PMG <sup>4</sup>	0.9	1.3
phosphate	0.2	1.0
formaldehyde	0.5	1.0
formate	3.7	12.4

Acronyms explanation:

<sup>1</sup>PMG N-(phosphonomethyl)glycine = glyphosate

<sup>2</sup>PMIDA N-(phosphonomethyl)imino-diacetic acid

<sup>3</sup>AMPS aminomethanephosphonic acid

<sup>4</sup>N-Me-PMG N-methyl-N-(phosphonomethyl)glycine

Table 2: Comparison Example\* from Example 1(8) of the PCT Application WO 96/27602

	PMG purity (%)	PMG yield (%)
comparison example* without recycling	98.2	85.9
example according to the invention with 5 recyclings	98.9 - 98.3	87.6 - 92.0
	Ø 98.5	Ø 89.9

The purity and the yields of glyphosate with recycling of the filtrate are compared with the data of the examples without

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

recycling of the filtrate are presented in Table 2. By recycling the filtrate according to the invention the product is obtained with unchanged purity, the same as in the comparison example. Moreover, the yield of glyphosate is increased, and the volume of the filtrate is decreased six-fold.

#### Example 2 (B2)

##### Recycling of the Mother Liquor in Stage c) (Concentration)

Filtrate B2-1, after separation of the product of an oxidation process at 90-95° C, crystallized from the concentrated reaction mixture, shows the typical composition of the components (compare Example 5(7) of the PCT application WO 96/27602) presented in Table 3. The oxidation reaction is repeated, whereby the entire filtrate B2-1, according to the recycling process of the invention, is recycled into stage c) (concentration) without separation of a partial stream. The composition of filtrate B2-6 after the fifth recycling and B2-10 after the ninth recycling are also included in Table 3.

Table 3

component	filtrate B2-1 without recycling (%)	filtrate B2-6 after fifth recycling (%)	filtrate B2-10 after ninth re- cycling (%)
PMG	1.2	4.3	5.4
PMIDA	<0.2	<0.2	<0.2
AMPS	0.4	4.1	4.7
N-Me-PMG	1.5	4.5	5.6
phosphate	0.4	4.4	6.8
formaldehyde	0.5	1.0	1.0
formate	3.7	6.4	6.6

The purity and the yields of glyphosate with recycling of the filtrate are compared with the comparison example without recycling of the filtrate are compiled in Table 4. By recycling the filtrate according to the invention the product is obtained

THIS PAGE BLANK (USPTO)

which has unchanged purity, the same as in the comparison example. Moreover, the yield of glyphosate is increased, and the quantity of the filtrate is decreased six- and ten-fold, respectively.

Table 4: Comparison Example\* from Example 5(7) of the PCT Application WO 96/27602

	PMG purity (%)	PMG yield (%)
comparison example* without recycling	98.4	79.2
example acdg. to the invention with 5 recyclings	99.6 - 97.0  Ø 98.5	85.1 - 91.0  Ø 89.9
example acdg. to the invention with 9 recyclings	99.6 - 96.2  Ø 98.0	85.1 - 92.6  Ø 90.0

### Example 3 (B3)

#### Recycling the Mother Liquor to Stage b) (Catalyst Separation)

Filtrate B3-1, after separation of the product of oxidation process at 90-95° C and crystallized from the concentrated reaction mixture, shows the typical composition of the components (compare Example 5(7) of the PCT application WO 96/27602) compiled in Table 5. The oxidation reaction is repeated, whereby the entire filtrate B3-1, according to the recycling process of the invention, without separating a part of the stream, is re-

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

turned to stage b) (catalyst separation). The composition of filtrate B3-4 after third recycling is also presented in Table 5.

Table 5:

component	filtrate B3-1 without recycling (%)	filtrate B3-4 after third recycling (%)
PMG	2.5	3.7
PMIDA	0.3	1.8
AMPS	0.2	0.8
N-Me-PMG	0.9	2.2
phosphate	0.4	1.8
formaldehyde	0.2	0.3
formate	2.9	6.1

Table 6: Comparison Example\* from Example 5(7) of the PCT Application WO 96/27602

	PMG purity (%)	PMG yield (%)
comparison example* without recycling	98.4	79.2
charge one acdg. to invention	97.7	76.9
examples 2.-4. acdg. to invention with recycling acdg. to invention.	97.1 - 97.4	86.2 - 90.3
avg. value with recycling	Ø 97.4	Ø 90.0

The purity and the yields of glyphosate with recycling the filtrate contrasted with the comparison example without recycling the filtrate are shown in Table 6. By recycling the fil-

THIS PAGE BLANK (USPTO)



trate according to the invention, the product is obtained with about the same purity as in the comparison example. In addition, the yield of glyphosate is significantly increased and the volume of the filtrate is reduced four-fold.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## Patent Claims

1. Method for the production of N-(phosphonomethyl)glycine by
  - (a) oxidation of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid (PMIDA) with peroxides or oxygen in aqueous medium in the presence of a heterogeneous catalyst.
  - (b) subsequent separation of the catalyst from the aqueous reaction suspension from stage a),
  - (c) concentration of the reaction solution from stage (b) and
  - (d) separation of N-(phosphonomethyl)glycine from the concentrated reaction solution from stage (c),is characterized in that the aqueous reaction solution from stage (d) (mother liquor) is recycled at least in part to stage (b) (catalyst separation) and/or to stage (c) (concentration).
2. A method according to claim 1 is characterized in that activated carbon is used as catalyst in stage (a).
3. A method according to one of claims 1 and 2 is characterized in that one uses precious metals selected from the palladium, platinum, or rhodium group, which are fixed on a carrier material especially activated carbon, as catalyst in stage (a).
4. A method according to one of claims 1 to 3 is characterized in that the catalyst is used in a quantity from 2 to 50% by weight, based on the quantity of the charged PMIDA.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

5. A method according to one of claims 1 to 4 is characterized in that the molar ratio of PMIDA to peroxide is adjusted to a range from 1:1.5 to 1:5.
6. A method according to one of claims 1 to 5 is characterized in that stage (a) is carried out at a temperature in the range from 50 to 150° C, especially from 50 to 100° C.
7. A method according to one of claims 1 to 6 is characterized in that the oxidation according to stage (a) takes place in a pressure range from 0.5 to 50 bar.
8. A method according to one of claims 1 to 7 is characterized in that the concentration of the charged PMIDA in the aqueous suspension in stage (a) is adjusted to 1 to 30% by weight.
9. A method according to one of claims 1 to 8 is characterized in that the catalyst in stage (b) is separated from the aqueous reaction suspension by filtration.
10. A method according to claim 9 is characterized in that the filtration in stage (b) is carried out at 50 to 100° C.
11. A method according to one of claims 1 to 10 is characterized in that the reaction solution in stage (c) is concentrated by evaporation.
12. A method according to one of claims 1 to 11 is characterized in that the reaction solution is concentrated in stage (c) to a water content from 10 to 70% by weight.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

13. A method according to one of claims 1 to 12 is characterized in that the concentration of the reaction solution in stage (c) is carried out at temperatures from 20 to 90° C and in a vacuum from 20 to 700 mbar.
14. A method according to one of claims 1 to 13 is characterized in that N-(phosphonomethyl)glycine in stage (c) is separated by filtration.
15. A method according to one of claims 1 to 14 is characterized in that an aqueous reaction solution from stage (d) (mother liquor) is recycled, and it contains small quantities of N-phosphonomethyl)glycine and by-products.
16. A method according to one of claims 1 to 15 is characterized in that the mother liquor in the working up of the following batch is totally or partly charged to stage (b) and/or stage (c) and in this manner is included in a recycling process.
17. A method according to one of claims 1 to 16 is characterized in that the recycling of the mother liquor is conducted in 5 to 10 reaction cycles.

THIS PAGE BLANK (USPTO)